

-D siehe 0.2. 058/15/W

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/013748 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B08B 17/00,  
A01N 25/10, C09D 5/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07213

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Juni 2002 (29.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 39 572.8 10. August 2001 (10.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-  
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];  
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NUN, Edwin [DE/DE];  
Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). OLES, Markus  
[DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE).  
OTTERSBACH, Peter [DE/DE]; Zum Beuel 14, 51570  
Windeck (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT  
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; IN-  
TELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT, PATENTE  
u. MARKEN, Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1,  
45772 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ACHIEVING A LOTUS EFFECT BY PREVENTING MICROBIAL GROWTH AFTER DAMAGE TO THE SELF-  
CLEANING SURFACE

(54) Bezeichnung: ERHALT DES LOTUS-EFFEKTES DURCH VERHINDERUNG DES MIKROBENWACHSTUMS NACH  
BESCHÄDIGUNG DER SELBSTREINIGENDEN OBERFLÄCHE

(57) Abstract: The invention relates to self-cleaning surfaces that, after having been damaged, have antimicrobial properties in the very areas that have been damaged. The invention also relates to a method for producing such self-cleaning surfaces. The economic importance of articles provided with self-cleaning surfaces is increasing. The aim of the invention is therefore to provide a simple method for producing self-cleaning surfaces that, after having been damaged, have antimicrobial properties in the very areas that have been damaged. This aim is achieved by incorporating antimicrobial polymers into the coating or paint systems for fixating structurizers for producing self-cleaning surfaces. In this manner, the antimicrobial polymers are stably incorporated into a self-cleaning surface and become effective after damages to the surfaces.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft selbstreinigende Oberflächen, die nach Beschädigung selbiger an den Beschädigungsstellen antimikrobielle Eigenschaften besitzen und Verfahren zu deren Herstellung. Die wirtschaftliche Bedeutung von mit selbstreinigenden Oberflächen ausgestatteten Gegenständen nimmt immer mehr zu. Es ist deshalb Ziel der Weiterentwicklungen auf diesem Gebiet, auf einfache Weise selbstreinigende Oberflächen bereitzustellen, die nach Beschädigung selbiger an den Beschädigungsstellen antimikrobielle Eigenschaften besitzen. In der vorliegenden Erfindung wird dieses Ziel dadurch erreicht, dass in Beschichtungs- bzw. Lacksystemen zur Fixierung von Strukturbildnern zur Erzeugung selbstreinigenden Oberflächen antimikrobielle Polymere eingearbeitet werden. Auf diese Weise sind die antimikrobiellen Polymeren dauerhaft in einer selbstreinigenden Oberfläche eingebunden und werden nach Beschädigung der Oberflächen wirksam.

WO 03/013748 A1

BEST AVAILABLE COPY

## Erhalt des Lotus-Effektes durch Verhinderung des Mikrobenwachstums nach Beschädigung der selbstreinigenden Oberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft selbstreinigende Oberflächen, die unter der Verwendung  
5 von Reaktivformulierungen antimikrobiell ausgerüstet werden.

Gegenstände mit extrem schwer benetzbaren Oberflächen, sogenannte Lotus-Effekt-Oberflächen, weisen eine Reihe von wirtschaftlich bedeutsamen Merkmalen auf, insbesondere sind solche Oberflächen selbstreinigend. So ist die Reinigung von Oberflächen zeit- und  
10 kostenintensiv. Selbstreinigende Oberflächen sind somit von höchstem wirtschaftlichen Interesse. Haftmechanismen werden üblicherweise durch grenzflächenenergetische Parameter zwischen den beiden sich berührenden Oberflächen bedingt. In der Regel versuchen dabei die Systeme ihre freie Grenzflächenenergie zu erniedrigen. Liegen die freien Grenzflächenenergien zwischen zwei Komponenten an sich auch schon sehr niedrig, so kann allgemein  
15 davon ausgegangen werden, dass die Haftung zwischen diesen beiden Komponenten schwach ausgeprägt ist. Wichtig ist dabei die relative Erniedrigung der freien Grenzflächenenergie. Bei Paarungen mit einer hohen und einer niedrigen Grenzflächenenergie kommt es sehr auf die Möglichkeit der Wechselwirkungen an. So ist es beispielsweise beim Aufbringen von Wasser auf eine hydrophobe Oberfläche nicht möglich, eine merkliche Erniedrigung der  
20 Grenzflächenenergie herbeizuführen. Dies ist daran erkennbar, dass die Benetzung schlecht ist. Aufgebrachtes Wasser bildet Tropfen mit sehr großen Kontaktwinkeln. Perfluorierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Polytetrafluorethylen, haben eine sehr niedrige Grenzflächenenergie. Auf solchen Oberflächen haften kaum irgendwelche Komponenten, bzw. auf solchen Oberflächen abgelagerte Komponenten können sehr leicht wieder entfernt werden.

25

Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. Eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im  $\mu\text{m}$ -Bereich bis nm-Bereich zu strukturieren. US PS 5,599,489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer  
30 entsprechenden Größe aufgeraut und durch anschließende Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann. Ein anderes Verfahren beschreiben H. Saito et al in

"Service Coatings International" 4, 1997, S. 168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung festgestellt wurde.

5

In US-PS 3 354 022 und WO 96/04123 sind weitere Verfahren zur Erniedrigung der Benetzbarkeit von Gegenständen durch topologische Veränderungen der Oberflächen beschrieben. Hier werden künstliche Erhebungen bzw. Vertiefungen mit einer Höhe von ca. 5 bis 1 000 µm und einem Abstand von ca. 5 bis 500 µm auf hydrophobe oder nach der  
10 Strukturierung hydrophobierte Werkstoffe aufgebracht. Oberflächen dieser Art führen zu einer schnellen Tropfenbildung, wobei die abrollenden Tropfen Schmutzteilchen aufnehmen und somit die Oberfläche reinigen.

Dieses Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der-Waal's-  
15 Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotus-Pflanze mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen. WO 00/58410 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von hydrophoben Alkoholen, wie Nonakosan-10-ol, oder Alkandiolen, wie  
20 Nonakosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die mangelhafte mechanische Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen und die Tatsache, dass Detergentien zur Ablösung der Struktur führen.

Eine weitere Methode, leicht reinigbare Oberflächen zu erzeugen, ist in DE 19917367 A1  
25 beschrieben. Überzüge auf Basis fluorhaltiger Kondensate sind aber nicht selbstreinigend. Die Kontaktfläche zwischen Wasser und Oberfläche ist zwar reduziert, jedoch nicht in ausreichendem Maße.

EP 1 040 874 A2 beschreibt das Abprägen von Mikrostrukturen und beansprucht die  
30 Verwendung solcher Strukturen in der Analytik (Mikrofluidik). Nachteilig an diesen Strukturen ist die ungenügende mechanische Stabilität.

Trotz ausgezeichneter selbstreinigender Oberflächen ist die Besiedlung und Ausbreitung von Bakterien auf Oberflächen, z. B. von Rohrleitungen und Behältern oder Verpackung möglich, ganz besonders dann, wenn Beschädigungen der selbstreinigenden Oberfläche vorliegen. Besiedlungen mit Mikroorganismen sind aber im hohen Maße unerwünscht, da sie die Selbstreinigung erschweren, wenn nicht gar vollständig zurückdrängen. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die z. B. Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachträglich beeinträchtigen und sogar zum Verderb der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

- 10 Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Möbel und Geräteoberflächen ebenso wie Abtrennvorrichtungen zum Schutz der Intimsphäre, sowie Wand- und Abgrenzungsflächen im sanitären Bereich.

Gegenwärtig werden Geräteoberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder vorsorglich mit Chemikalien oder anderen Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend und können gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte bilden. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

20

Trotz wasserabweisenden Oberflächen kommt es zuweil zu Algenbewuchs auf Außenflächen von Gebäuden, die mit solchen wasserabweisenden Kunststoffoberflächen ausgerüstet sind. Neben dem unerwünschten optischen Eindruck kann unter Umständen auch die Funktion entsprechender Bauteile vermindert werden. In diesem Zusammenhang ist z. B. an eine Veralgung von photovoltaisch funktionellen Flächen zu denken. Zudem geht der wasserabweisende bzw. selbstreinigende Effekt mit zunehmendem Algenbewuchs verloren.

25

Eine weitere Form der mikrobiellen Verunreinigung, für die es bis heute ebenfalls keine technisch zufriedenstellende Lösung gibt, ist der Befall von Oberflächen durch Pilze. So stellt z. B. der Befall von Fugen und Wänden in Feuchträumen mit *Aspergillus niger* neben dem beeinträchtigten optischen Erscheinungsbild, auch einen ernstzunehmenden

30

gesundheitsrelevanten Aspekt dar, da viele Menschen auf die von Pilzen abgegebenen Stoffe allergisch reagieren, was bis hin zu schweren chronischen Atemwegserkrankungen führen kann.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb selbstreinigende Oberflächen und ein Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die nicht durch anhaftende Bakterien, Algen oder Pilze ihre selbstreinigende Wirkung verlieren.

10 Überraschenderweise wurde gefunden, dass selbstreinigende Oberflächen, die aus einem Trägermaterial und einem partikulären System bestehen, wobei das Trägermaterial antimikrobielle Eigenschaften aufweist, nach Beschädigung der selbstreinigenden Oberfläche, beispielsweise durch Kratzer, deutlich langsamer von Bakterien, Algen oder Pilzen bewachsen werden als herkömmliche selbstreinigende Oberflächen.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine Oberfläche gemäß Anspruch 1, die eine künstliche Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen aufweist, die selbstreinigende Eigenschaften aufweist, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Oberfläche ein Trägersystem mit antimikrobiellen Eigenschaften aufweist.

20 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Oberflächen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, die selbstreinigende Eigenschaften aufweisen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass bei der Herstellung der Oberflächen zumindest ein Material eingesetzt wird, welches antimikrobielle Eigenschaften aufweist.

25

Die erfindungsgemäßen Oberflächen haben den Vorteil, dass eine Anhaftung und Ausbreitung von biologischen Verschmutzungen, wie z. B. Bakterien, Pilzen und Algen deutlich verlangsamt wird und damit die selbstreinigenden Eigenschaften der Oberflächen länger wirksam erhalten bleiben. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die selbstreinigende  
30 Schicht z. B. durch Kratzer beschädigt wurde, da an der beschädigten Stelle die antimikrobiellen Eigenschaften des Trägersystems besonders gut wirken.

Im Folgenden soll unter den Begriffen antimikrobiell und mikrobizid ein und dieselbe Eigenschaft verstanden werden.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 862 858 ist bekannt, dass Copolymere von  
5 Tertiärbutylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. In den Beispielen wird dieses Copolymer Amina T 100 genannt.

Diese Polymeren weisen, ohne Zusatz eines mikrobiziden Wirkstoffes, sogenannte  
10 Kontaktmikrobizidität auf. Uns sind aus den folgenden Patentanmeldungen eine große Anzahl kontaktmikrobizider Polymere bekannt: DE 10024270, DE 10022406, PCT/EP 00/06501, DE 10014726, DE 10008177. Diese Polymere enthalten keine niedermolekularen Bestandteile. Die antimikrobiellen Eigenschaften sind auf den Kontakt von Bakterien mit der Oberfläche zurückzuführen.

15

Die erfindungsgemäße Oberfläche wird im folgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt sein soll.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Oberfläche, die eine künstliche Oberflächenstruktur  
20 aus Erhebungen und Vertiefungen aufweist, die selbstreinigende Eigenschaften aufweist, wobei die Oberfläche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Oberfläche ein Trägersystem mit antimikrobiellen Eigenschaften aufweist. Insbesondere weist die Oberfläche nach Beschädigung der Oberflächenstruktur zumindest teilweise antimikrobielle Eigenschaften auf.

25 Zur Erzielung der selbstreinigenden Wirkung ist es vorteilhaft, wenn die Erhebungen der Oberflächenstruktur einen Abstand von 50 nm bis 200 µm, vorzugsweise 500 nm bis 100 µm und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 20 µm aufweisen. Ebenso vorteilhaft ist es, wenn die Erhebungen der Oberflächenstruktur eine Höhe von 50 nm bis 100 000 nm, vorzugsweise von 50 bis 50 000 nm und ganz besonders bevorzugt von 100 nm bis 30 000 nm aufweisen.

30

Die Erhebungen können auf die Oberfläche aufgebrachte Strukturen sein oder durch zwischen

Vertiefungen, die in die Oberfläche eingebracht wurden, sich erhebenden Erhebungen sein. Das Einbringen der Vertiefungen in die Oberfläche kann insbesondere durch Prägen oder Abformen von Strukturen in das Trägersystem erfolgen.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Oberfläche werden die Erhebungen und Vertiefungen dadurch gebildet, dass die Oberfläche auf ihr aufgebrachte Partikel aufweist, die vorzugsweise durch das Trägersystem fixiert werden.

10 Als Partikel können Partikel eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, dotierten oder pyrogenen Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Kieselsäuren, Metallen oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 30 µm aufweisen. Die erfindungsgemäßen Oberflächenstrukturen weisen die einzelnen Partikel auf der Oberfläche in Abständen von  
15 0 - 10 Partikeldurchmesser, insbesondere von 0 - 3 Partikeldurchmesser, auf.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Oberflächen Partikel auf, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein. Es können aber auch  
20 hydrophobisierte Partikel eingesetzt werden, die z. B. durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane, Paraffine, Wachse, Fettsäureestern, funktionalisierte langkettige Alkanderivate oder Alkyldisilazane, hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

25

Die Partikel können auch als Aggregate oder Agglomerate vorliegen, wobei gemäß DIN 53 206 unter Aggregaten flächig oder kantenförmig aneinander gelagerte Primärteilchen (Partikel) und unter Agglomeraten punktförmig aneinander gelagerte Primärteilchen (Partikel) verstanden werden. Als Partikel können auch solche eingesetzt werden, die sich aus  
30 Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 - 100 µm zusammenlagern.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben. Vorzugsweise werden Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Die Feinstruktur der Partikel ist vorzugsweise eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich.

5 Vorzugsweise weisen die Erhöhungen im Mittel eine Höhe von 20 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 50 bis 200 nm auf. Der Abstand der Erhöhungen bzw. Vertiefungen auf den Partikeln beträgt vorzugsweise weniger als 500 nm, ganz besonders bevorzugt weniger als 200 nm. Diese Vertiefungen, wie z. B. Krater, rissartige Einkerbungen, Kerben, Spalten, Löcher und Kavitäten unterstützen die wirksame Struktur der Partikel in Bezug auf den

10 Selbstreinigungseffekt.

Als Partikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, werden vorzugsweise solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Aluminiumoxid,

15 Siliziumoxid, Mischoxide, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige Polymeren oder pulverförmige Metallen aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Ganz besonders eignen sich als Partikel unter anderem hydrophobierte, pyrogene Kieselsäuren, so genannte Aerosile®.

20 Ganz besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäße Oberfläche Partikel auf, die mittels eines Trägersystems auf der Oberfläche fixiert sind. Als Basis für das Trägersystem mit antimikrobiellen Eigenschaften können die bekannten Klebstoff- oder Lacksysteme eingesetzt werden. Solche Trägersysteme sind z. B. Schmelzkleber, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus den Ethylen/Ethylacrylat-Copolymeren, Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren,

25 Polyamiden, Polyethersulfonen, Polyisobutenen oder Polyvinylbutyralen aufweisen oder Lacke, die zumindest Mischungen aus einfach und/oder mehrfach ungesättigten Acrylaten und/oder Methacrylaten und/oder Polyurethane aufweisen.

Das Trägersystem, das antimikrobielle Eigenschaften aufweist, weist zu diesem Zweck

30 zumindest ein antimikrobielles Polymer auf, welches aus zumindest einem Monomeren ausgewählt aus Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylamino-



ethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylamino-propylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether oder 3-Aminopropylvinylether hergestellt wurde.

Das Trägersystem, welches ein Polymer mit antimikrobiellen Eigenschaften aufweist, weist vorzugsweise einen Gehalt an antimikrobiellem Polymer von 0,01 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 13 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 6 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das polymerisierbare Trägersystem auf.

Die erfindungsgemäße Oberfläche kann zumindest eine Fläche eines Formkörpers aus einem Material, ausgewählt aus Polymeren, wie z. B. Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden, Polyvinylchlorid, Polyolefinen, Polysilikon, Polysiloxanen, Polymethylmethacrylaten oder Polyterephthalaten sowie Metallen, Hölzern, Leder, Fasern, Geweben, Gläsern oder Keramiken sein. Die Auflistung der polymeren Materialien ist beispielhaft und beschränkt sich nicht nur auf diese. Handelt es sich bei dem Formkörper um einen Formkörper aus Polymerem so kann es vorteilhaft sein, wenn dieser Formkörper, und damit die Oberfläche, ein Polymer mit antimikrobiellen Eigenschaften aufweist.

Die erfindungsgemäßen Oberflächen werden vorzugsweise mit einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit einer künstlichen Oberflächenstruktur, die selbstreinigende Eigenschaften aufweisen, hergestellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass bei der Herstellung der Oberflächen zumindest ein Material als Trägersystem eingesetzt wird, welches antimikrobielle Eigenschaften aufweist.

Die Oberflächenstruktur, die Erhebungen oder Vertiefungen aufweist, kann auf der Oberfläche, auf der ein Trägersystem aufgebracht ist, selbst erzeugt werden. Dies kann z. B. durch Prägen einer Negativform in das Trägersystem und anschließendes Härten des Trägersystems erfolgen, oder aber durch Aufbringen und Fixieren von Partikeln auf der Oberfläche erfolgen. Das Aufbringen und das Fixieren der Partikel auf der Oberfläche kann auf eine dem Fachmann bekannte Art und Weise erfolgen. Als chemische Methode der Fixierung wird die Verwendung eines Trägersystems eingesetzt. Als Trägersystem kommen verschiedene Klebstoffe, Haftvermittler oder Lacke in Frage, denen vorzugsweise antimikrobielle Polymere zugeschlagen wurden. Dem Fachmann ergeben sich weitere Trägersysteme oder chemische Fixiermethoden.

Das Aufbringen der Partikel auf die Oberfläche zur Erzeugung der Oberflächenstruktur kann z. B. so durchgeführt werden, dass das Trägersysteme, welches eine härtbare Substanz sein kann und antimikrobiell wirksames Polymer enthält, durch Aufsprühen, Aufrakeln, Aufstreichen oder Aufspritzen auf eine Oberfläche aufgebracht wird. Vorzugsweise wird die härtbare Substanz in einer Dicke von 1 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise in einer Dicke von 5 bis 75  $\mu\text{m}$  aufgebracht. Je nach Viskosität der härtbaren Substanz kann es vorteilhaft sein, die Substanz vor einem Aufbringen der Partikel anhärtend zu lassen. Idealerweise wird die Viskosität der härtbaren Substanz so gewählt, dass die aufgebrachten Partikel zumindest teilweise in die härtbare Substanz einsinken können, die härtbare Substanz bzw. die auf ihr aufgebrachten Partikel aber nicht mehr verlaufen, wenn die Oberfläche senkrecht gestellt wird.

Das Aufbringen der Partikel selbst kann bei dieser Ausführungsart durch Aufsprühen erfolgen. Insbesondere kann das Aufbringen der Partikel durch Aufsprühen unter Verwendung einer elektrostatischen Sprühpistole erfolgen. Nach dem Aufbringen der Partikel können überschüssige Partikel, also Partikel die nicht an der härtbaren Substanz haften, durch Schütteln, Abbürsten oder Abblasen von der Oberfläche entfernt werden. Diese Partikel können gesammelt und wiedereingesetzt werden.

Bei dieser Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt das Fixieren der Partikel

auf der Oberfläche durch Härten des Trägersystems, wobei dieses vorzugsweise durch thermische Energie und/oder Lichtenergie erfolgt. Besonders bevorzugt erfolgt das Härten des Trägersystems durch Lichtenergie. Vorzugsweise erfolgt das Härten des Trägers unter einer Inertgas-Atmosphäre, ganz besonders bevorzugt unter einer Stickstoffatmosphäre.

5

Als Trägersysteme können insbesondere antimikrobiell ausgerüstete, UV-härtbare, thermisch härtbare oder an der Luft härtende Coatingsysteme dienen. Unter Coatingsysteme fallen lackartige Mischungen aus einfach ungesättigten Acrylaten oder Methacrylaten mit mehrfach ungesättigten Acrylaten oder Methacrylaten, aber auch Mischungen der mehrfach ungesättigten Acrylate bzw. Methacrylate untereinander. Lacksysteme auf Urethanbasis gelten ebenfalls als Coatingsysteme. Die Mischungsverhältnisse können in weiten Grenzen variiert werden. Abhängig von der später zuzugebenden strukturbildenden Komponente, können weitere funktionelle Gruppen wie Hydroxygruppen, Ethoxygruppen, Amine, Ketone, Isocyanate oder ähnliche, aber auch fluorhaltige Monomere oder inerte Füllkomponenten, wie in Monomermischung lösliche Polymere, zugegeben werden. Die zusätzliche Funktionalität dient hauptsächlich der besseren Anbindung der Strukturbildner. Ferner können als Trägersysteme Reinacrylatdispersionen und Pulverlacksysteme verwandt werden.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass insbesondere die Trägersysteme für die Erzeugung von selbstreinigenden Oberflächen sich auf einfache Weise dadurch antimikrobiell ausrüsten lassen, dass man einer Reaktivmischung des Trägersystems aus verschiedenen Monomeren, Initiatoren und ggf. weiteren Zusatzstoffen eine definierte Menge an antimikrobiellem Polymeren beifügt. Hierbei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass antimikrobielle Polymere, und nicht etwa das oder die zur Herstellung dieses antimikrobiellen Polymeren verwendeten Monomeren, in der Reaktivmischung eingesetzt werden, da nur durch diese Vorgehensweise eine effektive antimikrobielle Ausrüstung erreicht werden kann. Nach dem Abreagieren (Aushärten) der Reaktivmischung, durch das die Partikel fixiert werden, erhält man ein Trägersystem, das ein antimikrobielles Polymer aufweist und deshalb selbst antimikrobielle Eigenschaften aufweist.

30

Vorzugsweise weist das eingesetzte Trägersystem einen Gehalt an antimikrobiellem Polymer

von 0,01 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 13 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 6 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trägersystem auf.

- Als Partikel können Partikel eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus
- 5 Silikaten, dotierten oder pyrogenen Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallmischoxiden, Kieselsäuren, Metallen oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 0,2 bis 50  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 30  $\mu\text{m}$  aufweisen.
- 10 Es kann vorteilhaft sein, wenn Partikel eingesetzt werden, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein. Es können aber auch hydrophobisierte Partikel eingesetzt werden, die z. B. durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane, Paraffine, Wachse, Fettsäureestern,
- 15 funktionalisierte langkettige Alkanderivate oder Alkyldisilazane, hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

- Die Partikel können auch als Aggregate oder Agglomerate vorliegen, wobei gemäß DIN 53 206 unter Aggregaten flächig oder kantenförmig aneinander gelagerte Primärteilchen
- 20 (Partikel) und unter Agglomeraten punktförmig aneinander gelagerte Primärteilchen (Partikel) verstanden werden. Als Partikel können auch solche eingesetzt werden, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 – 100  $\mu\text{m}$  zusammenlagern.

- 25 Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben. Vorzugsweise werden Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Die Feinstruktur der Partikel ist vorzugsweise eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich. Vorzugsweise weisen die Erhöhungen im Mittel eine Höhe von 20 bis 500 nm, besonders
- 30 bevorzugt von 50 bis 200 nm auf. Der Abstand der Erhöhungen bzw. Vertiefungen auf den Partikeln beträgt vorzugsweise weniger als 500 nm, ganz besonders bevorzugt weniger als

200 nm. Diese Vertiefungen, wie z. B. Krater, rissartige Einkerbungen, Kerben, Spalten, Löcher und Kavitäten unterstützen die wirksame Struktur der Partikel in Bezug auf den Selbstreinigungseffekt.

- 5 Vorzugsweise werden solche Partikel, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten oder dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallmischoxiden, pyrogenen Kieselsäuren oder Fällungskieselsäuren oder Polymeren aufweisen, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel Silikate, pyrogene Kieselsäuren oder Fällungskieselsäuren, insbesondere Aerosile, Mineralien wie Magadiit,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  
10  $\text{ZrO}_2$  und mit Aerosil R 974 ummanteltes Zn-Pulver oder pulverförmige Polymere, wie z. B. kryogen gemahlenes oder sprühgetrocknet Polytetrafluorethylen (PTFE), auf.

- Besonders bevorzugt werden Partikel mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 600  $\text{m}^2/\text{g}$  eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die eine BET-Oberfläche  
15 von 50 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen.

- Vorzugsweise weisen die Partikel zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen neben den zerklüfteten Strukturen auch hydrophobe Eigenschaften auf. Die Partikel können selbst hydrophob sein, wie z. B. PTFE aufweisende Partikel, oder die eingesetzten Partikel können  
20 hydrophobiert worden sein. Das Hydrophobieren der Partikel kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. Typische hydrophobierte Partikel sind z. B. Feinstpulver wie Aerosil R 974 oder Aerosil-R 8200 (Degussa AG), die käuflich zu erwerben sind.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Trägersysteme muß bei dem erfindungsgemäßen  
25 Verfahren das eingesetzte Trägersystem das antimikrobielle Material aufweisen. Bevorzugt werden als antibakterielle Materialien solche Polymeren eingesetzt, die aus stickstoff- oder phosphorfunktionalisierten Monomere hergestellt wurden. Besonders bevorzugt werden als antibakterielle Materialien solche Polymeren eingesetzt, die aus zumindest einem der Monomeren, ausgewählt aus Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butyl-  
30 aminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethyl-

ester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether, 3-Aminopropylvinylether hergestellt worden sind.

- 10 Es kann vorteilhaft sein, wenn auch die eingesetzten Partikel zumindest teilweise antibakterielle Materialien aufweisen. Solche Partikel können z. B. aus Polymeren mit antimikrobiellen Eigenschaften bestehen, oder mit solchen Polymeren aber auch anderen antimikrobiellen Materialien beschichtet sein.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann hervorragend zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf planaren oder nichtplanaren Gegenständen, insbesondere auf nichtplanaren Gegenständen verwendet werden, die nach Beschädigung der Partikelschicht antimikrobielle Eigenschaften aufweisen. Dies ist mit den herkömmlichen Verfahren nur eingeschränkt möglich. Insbesondere über Verfahren, bei denen vorgefertigte Filme auf eine Oberfläche
- 20 aufgebracht werden oder bei Verfahren, bei denen eine Struktur durch Prägen erstellt werden soll, sind nichtplanare Gegenstände, wie z. B. Skulpturen, nicht oder nur eingeschränkt zugänglich. Naturgemäß kann das erfindungsgemäße Verfahren aber auch zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf Gegenständen mit planaren Oberflächen, wie z. B. Gewächshäusern oder öffentlichen Verkehrsmitteln verwendet werden. Insbesondere die
- 25 Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen an Gewächshäusern weist Vorteile auf, da mit dem Verfahren selbstreinigende Oberflächen z. B. auch auf transparenten Materialien wie Glas oder Plexiglas<sup>®</sup> hergestellt werden können und die selbstreinigende Oberfläche zumindest soweit transparent ausgebildet werden kann, dass für das Wachstum der Pflanzen im Gewächshaus genügend Sonnenlicht
- 30 durch die mit einer selbstreinigenden Oberfläche ausgerüstete transparente Oberfläche dringen kann. Im Gegensatz zu herkömmlichen Gewächshäusern, die regelmäßig unter anderem von

Laub-, Staub-, Kalk- und biologischem Material, wie z. B. Algen, gereinigt werden müssen, können Gewächshäuser, die eine erfindungsgemäße Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, aufweisen, mit längeren Reinigungsintervallen betrieben werden.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten selbstreinigenden Oberflächen zur Herstellung von nach Beschädigung selbiger antimikrobiell wirksame Oberflächen aufweisenden Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polymeren wie z. B. Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden, Polyvinylchlorid, Polyolefinen, Polysilikon, Polysiloxanen, Polymethylmethacrylaten oder Polyterephthalaten  
10 sowie Metallen, Hölzern, Leder, Fasern, Geweben, Gläsern und Keramiken, die mit erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Polymerformulierungen und Strukturbildner beschichtete Oberflächen aufweisen. Die Auflistung der polymeren Materialien ist beispielhaft und beschränkt sich nicht nur auf die genannten.

15

- Antimikrobiell wirksame Trägersysteme enthaltende Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Bauteile von Klimaanlage, beschichtete Rohre, Halbzeuge, Bedachungen, Badezimmer und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen und Behausungen sowie Materialien des  
20 sogenannten textilen Bauens.

- Die selbstreinigenden Beschichtungen mit antimikrobiellen Trägersystemen können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie, algen- und/oder pilzfreie, d. h. mikrobizide Oberflächen und Oberflächen mit Antihafteigenschaften, ankommt.  
25 Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Oberflächen finden sich in folgenden Bereichen:

Marine: Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen

Haus: Bedachungen, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz, Markisen, Textiles Bauen

- 30 Sanitär: Öffentliche Sanitäreinrichtungen wie z. B. Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Sauna, Schwimmbad, Krankenhauseinrichtungen, Einrichtungen von

Arztpraxen und von physiotherapeutischen Behandlungszentren.

Lebensmittel: Küche, Küchenartikel

Maschinenteile: Bioreaktoren, Solaranlagen,

Gebrauchsgegenstände: öffentliche Verkehrsmittel, LKW-Planen, Tierkäfige,

5

In den Abbildungen Fig. 1 bis Fig. 4 sind graphisch die Versuchsergebnisse aus den Beispielen 1 bis 3 sowie des Vergleichsbeispiels wiedergegeben. Dabei bedeuten WSH: Wasser standardisierter Härte und  $2 \times 2$  bezeichnet die Probenkörpergröße in cm. Aufgetragen ist in den Figuren Fig. 1 bis 4 die Keimzahlreduzierung in log-Stufen verglichen zu der von  
10 Wasser standardisierter Härte. Dabei bedeuten N: Anzahl der Keime pro Volumeneinheit und  $N_0$  Anzahl der Keime in der Wasserprobe nach der entsprechenden Kontaktzeit.

Fig. 1 zeigt die Versuchsergebnisse des Vergleichsbeispiels. Es ist gut zu erkennen, dass keinerlei das Mikrobewachstum negativ beeinflussende Faktoren zugegen sind.

15

Fig. 2 zeigt die Versuchsergebnisse des Beispiels 1. Es ist gut zu erkennen, dass intakte, selbstreinigende Oberflächen nur marginales antimikrobielles Verhalten aufweisen.

Fig. 3 zeigt die Versuchsergebnisse des Beispiels 2. Es ist gut zu erkennen, dass geringfügige  
20 Beschädigungen der selbstreinigenden Oberfläche beginnende antimikrobielle Eigenschaften hervorbringen.

Fig. 4 zeigt die Versuchsergebnisse des Beispiels 3. Es ist gut zu erkennen, dass mit zunehmender Zerstörung der selbstreinigenden Oberfläche die antimikrobiellen Effekte  
25 zunehmen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Oberflächen näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

30 Vergleichsbeispiel

20 % Methylmethacrylat, 20 % Pentaerithritetraacrylat und 60 % Hexandioldimethacrylat



werden miteinander gemischt. Bezogen auf diese Mischung werden 14 % Plex 4092 F (Plexiglas, Firma Röhm) und 2 % Darocur 1173, ein UV-Härter zugesetzt und mindestens 60 min. gerührt. Diese Mischung wird auf eine 2 mm dicke PMMA-Platte 50 µm dick aufgezogen und die Schicht 5 min. antrocknen lassen. Anschließend wird eine Kieselsäure (Aerosil R8200, Degussa AG) aufgestreut und 3 min. später mit einer Wellenlänge von 308 nm unter Stickstoff gehärtet. Überschüssiges Aerosil R8200 wird abgebürstet. Die Charakterisierung der Oberflächen visuell und ist mit +++ protokolliert, das bedeutet, Wassertropfen bilden sich nahezu vollständig aus und der Abrollwinkel ist unterhalb von 10 °. Die Beurteilung der mikrobiziden Wirksamkeit gegen den Testkeim Staphylococcus aureus bei 30 °C in Wasser standardisierter Härte wird mit einer nicht vorhandenen Keimzahlreduzierung angegeben.

#### Beispiel 1

20 % Methylmethacrylat, 20 % Pentaerithritetraacrylat und 60 % Hexandioldimethacrylat werden miteinander gemischt. Bezogen auf diese Mischung werden 4 % Plex 4092 F (Röhm), 2 % Darocur 1173 (UV-Härter) und 10 % Amina T100, wie zuvor beschrieben zugemischt. Die Mischung wird mindestens 60 min. lang gerührt, aufgezogen auf eine 2 mm PMMA-Platte zu 50 µm Dicke und 5 min. antrocknen lassen. Anschließend wird mit Aerosil R8200 bestreut und 3 min. später bei einer Wellenlänge von 308 nm unter Stickstoff gehärtet. Überschüssiges Aerosil R8200 wird abgebürstet. Die Charakterisierung der Oberfläche erfolgt visuell und ist mit +++ protokolliert, das bedeutet, Wassertropfen bilden sich nahezu vollständig aus und der Abrollwinkel ist unterhalb von 10 °. Aus einer so behandelten Platte wird ein 2 x 2 cm großes Stück ausgesägt und es wurde die mikrobizide Wirksamkeit getestet. Dabei wurde die Testfläche mit der strukturierten Seite in Kontakt zur Testlösung gebracht und zeitabhängig die Keimzahlreduzierung bestimmt. Die Beurteilung der mikrobiziden Wirksamkeit gegen den Testkeim Staphylococcus aureus bei 30 °C in Wasser standardisierter Härte wird mit nur 0,31 log-Stufen angegeben.

#### Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden die Monomeren gemischt und die Beschichtung durchgeführt. Die Oberfläche wird jedoch leicht angeritzt, so dass die antimikrobielle Coatingschicht (das

Trägersystem) Kontakt zur Nährflüssigkeit hat. Die Beurteilung der mikrobiziden Wirksamkeit gegen den Testkeim *Staphylococcus aureus* bei 30 °C in Wasser standardisierter Härte wird mit nur 0,40 log-Stufen angegeben.

5 Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden die Monomeren gemischt und die Beschichtung durchgeführt. Die Oberfläche wird jedoch stärker angeritzt, so dass die antimikrobielle Coatingschicht (das Trägersystem) Kontakt zur Nährflüssigkeit hat. Die Beurteilung der mikrobiziden Wirksamkeit gegen den Testkeim *Staphylococcus aureus* bei 30 °C in Wasser standardisierter Härte wird mit 0,90 log-Stufen angegeben.

Anhand der Beispiele und der zugehörigen Figuren Fig. 1 bis 4 ist erkennbar, dass mit zunehmender Beschädigung der Oberfläche die antimikrobielle Wirkung zunimmt. Der gewünschte Effekt, nämlich die Verringerung des Auftretens von Keimen auf selbstreinigenden Oberflächen, insbesondere auf beschädigten selbstreinigenden Oberflächen, wurde durch die erfindungsgemäße Oberfläche erreicht.

**Patentansprüche:**

1. Oberfläche mit einer künstlichen Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen,  
die selbstreinigende Eigenschaften aufweist,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Oberflächenstruktur ein Trägersystem mit antimikrobiellen Eigenschaften  
aufweist.
2. Oberfläche gemäß Anspruch 1,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Oberfläche Partikel aufweist.
3. Oberfläche gemäß Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass die Oberfläche Partikel aufweist, die mittels des Trägersystems auf der Oberfläche  
fixiert sind.
4. Oberfläche nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass das Trägersystem zumindest ein antimikrobielles Polymer aufweisen, welches aus  
zumindest einem Monomeren ausgewählt aus Methacrylsäure-2-tert.-butylamino-  
ethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylamino-  
methylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropyl-  
ester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Di-  
25 methylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid, Acrylsäure-3-  
dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat,  
Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammonium-  
chlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxy-  
ethyltrimethylammoniumchlorid, 2- Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammonium-  
30 bromid, 2- Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Acrylamido-2-  
methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether oder 3-Aminopropyl-

vinylether hergestellt wurde.

5. Oberfläche nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,

5 dass das Trägersystem einen Gehalt an antimikrobiellem Polymer von 0,01 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Trägersystem aufweist.

6. Oberfläche nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,

10 dass die Oberfläche zumindest eine Fläche eines Formkörpers aus einem Material, ausgewählt aus den Polymeren, insbesondere den Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden, Polyvinylchlorid, Polyolefinen, Polysilikonem, Polysiloxanen, Polymethylmethacrylaten oder Polyterephthalaten sowie Metallen, Hölzern, Leder, Fasern, Geweben, Gläsern oder Keramiken ist.

15

7. Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit einer künstlichen Oberflächenstruktur gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, die selbstreinigende Eigenschaften aufweisen,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass bei der Herstellung der Oberflächen zumindest ein Material als Trägersystem eingesetzt wird, welches antimikrobielle Eigenschaften aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,

25 dass eine Oberflächenstruktur, die Erhebungen oder Vertiefungen aufweist, auf der Oberfläche selbst hergestellt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,

30 dass die Oberflächenstruktur durch Aufbringen und Fixieren von Partikeln auf der Oberfläche erzeugt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zum Fixieren ein Trägersystem eingesetzt wird.
- 5 11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel ein Material, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien,  
Metalloxiden, Kieselsäuren oder Polymeren aufweisen.
- 10 12. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 9 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,05 bis 30 µm aufweisen.
13. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 9 bis 12,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der  
Oberfläche aufweisen.
14. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 13,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikel und das Trägersystem antimikrobielles Material aufweisen.
15. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 dass als antimikrobielles Material ein Polymer eingesetzt wird, welches aus zumindest  
einem Monomeren ausgewählt aus Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Meth-  
acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acryl-  
säure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-  
2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropyl-  
30 methacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropyl-  
amid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethyl-

aminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether oder 3-Aminopropylvinylether hergestellt wurde.

16. Verwendung von Oberflächen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Ausrüstung von Oberflächen bei Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Bedachungen, Wänden, Fassaden, Gewächshäusern, Sonnenschutz, Gartenzäunen, Holzschutz, Markisen, textilem Bauen, öffentlichen Sanitäreinrichtungen, Badezimmern, Duschvorhängen, Toilettenartikeln, Saunen, Schwimmbädern, Krankenhauseinrichtungen, Einrichtungen von Arztpraxen und von Physiotherapeutischen Behandlungszentren, Küchen, Küchenartikeln, Bioreaktoren, Solaranlagen, öffentlichen Verkehrsmitteln, LKW-Planen oder Tierkäfigen.

17. Erzeugnisse mit selbstreinigenden Oberflächen, die bei Beschädigung der selbstreinigenden Oberflächen antimikrobielle Eigenschaften aufweisen.

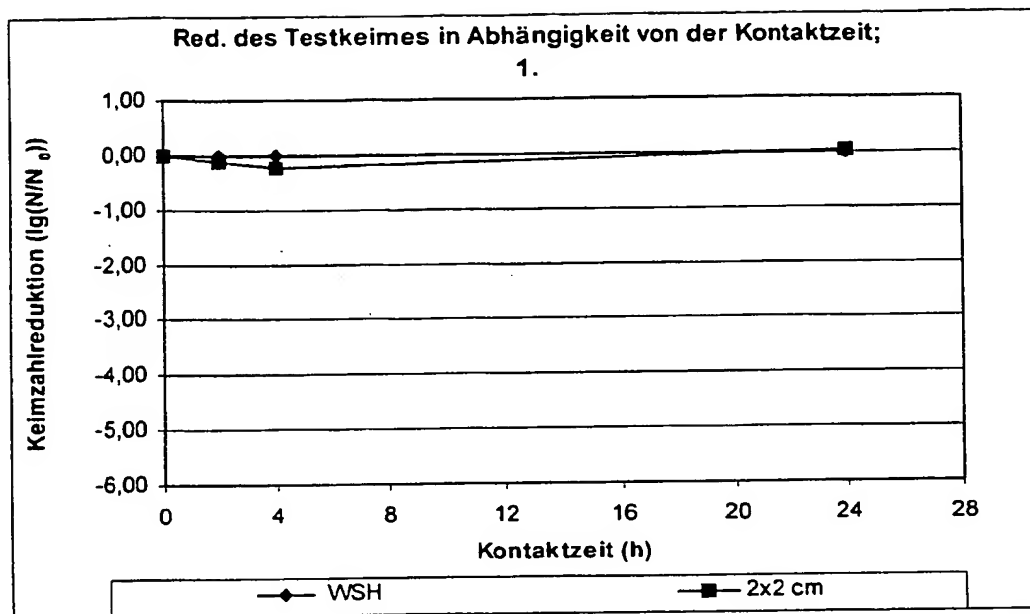


Fig. 1

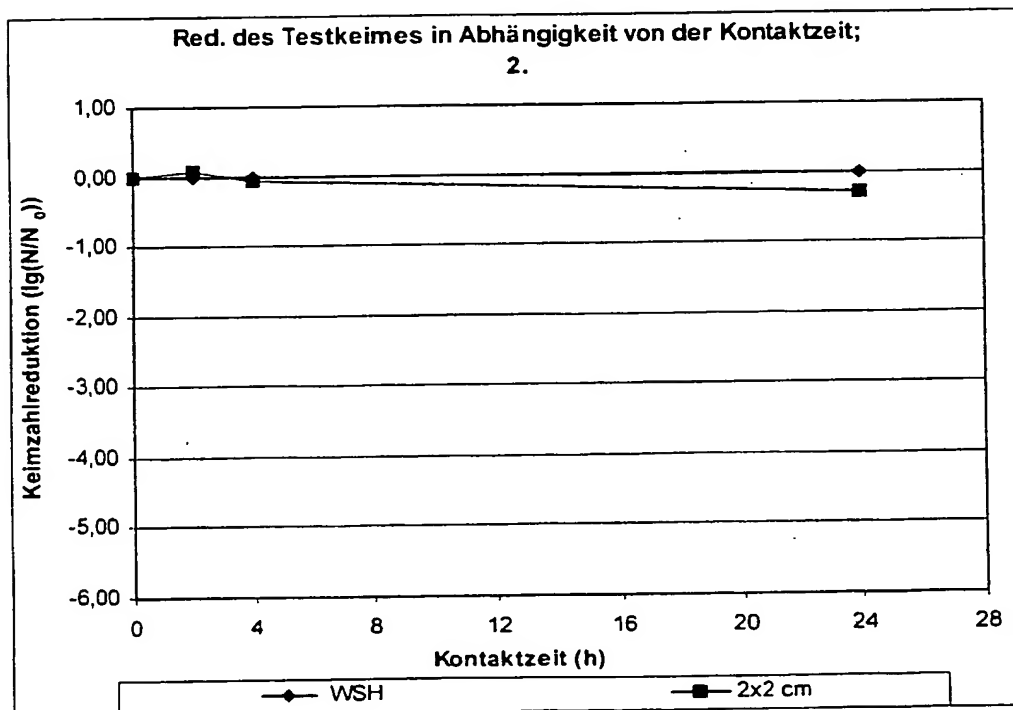


Fig. 2

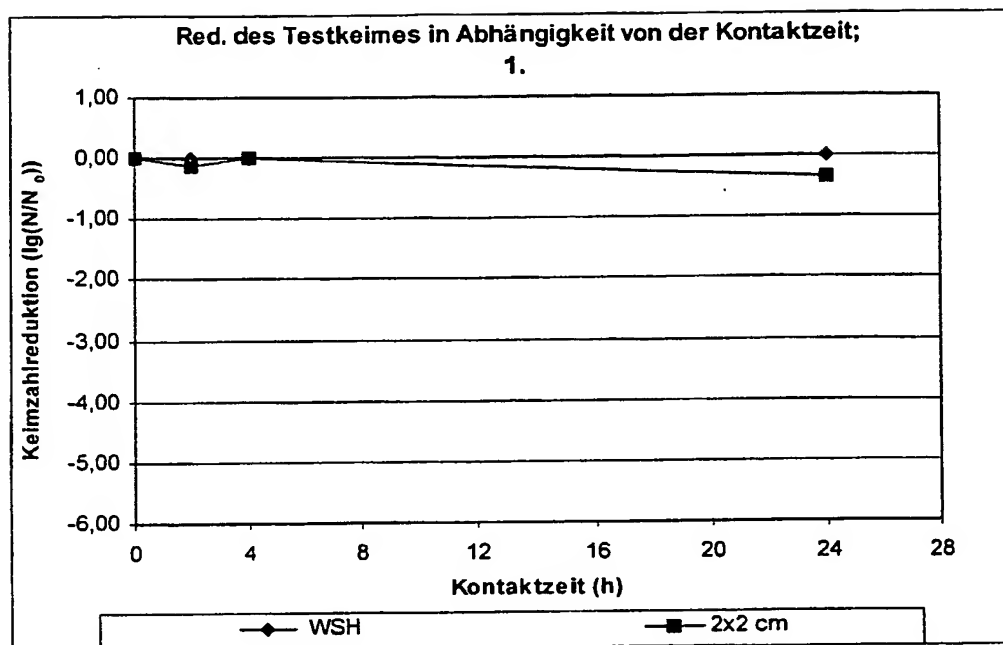


Fig. 3

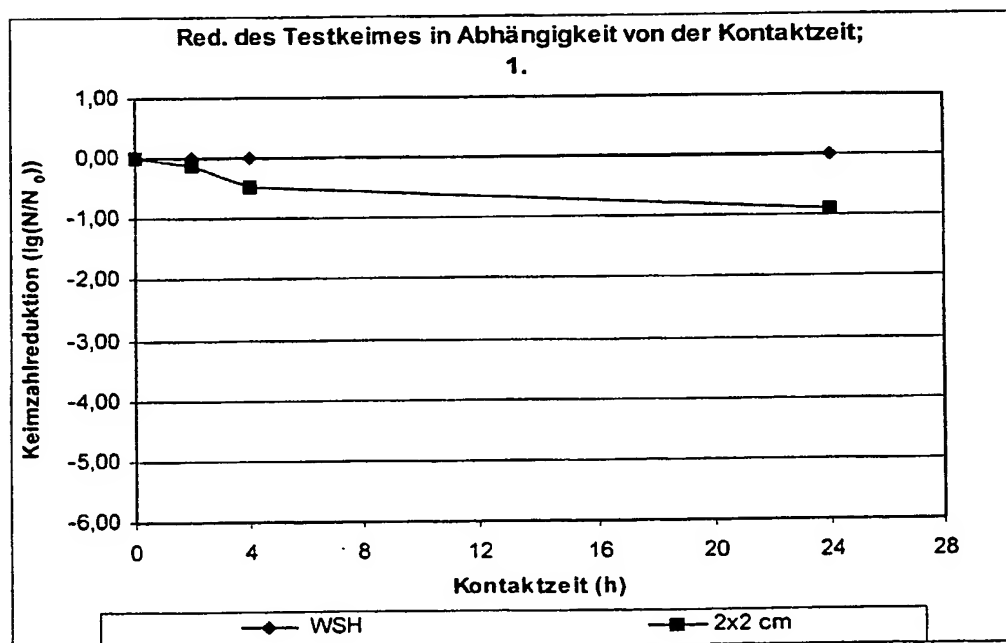


Fig. 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No  
PCT/EP 02/07213A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B08B17/00 A01N25/10 C09D5/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B08B C09D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 903 389 A (TOTO LTD.) 24 March 1999 (1999-03-24) abstract column 1, line 7 - line 19 column 3, line 29 -column 4, line 14 column 4, line 41 -column 5, line 42 column 6, line 24 -column 7, line 50 column 8, line 23 -column 9, line 8 column 10, line 7 - line 17 column 11, line 21 - line 54 column 13, line 22 - line 33 column 14, line 13 -column 15, line 30 column 17, line 15 - line 55 column 19, line 28 - line 38 column 20, line 42 -column 21, line 34; figures --- -/--	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 October 2002

Date of mailing of the international search report

18/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

van der Zee, W

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01 18077 A (CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH) 15 March 2001 (2001-03-15) abstract page 1, line 20 - line 28 page 2, line 10 -page 4, line 17 page 5, line 18 -page 7, line 4 & PCT/EP00/06501 in der Anmeldung erwähnt ---	1-17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 02, 26 February 1999 (1999-02-26) -& JP 10 298451 A (NITSUPAN KENKYUSHO:KK), 10 November 1998 (1998-11-10) abstract ---	1-17
A	WO 96 04123 A (BARTHLOTT) 15 February 1996 (1996-02-15) cited in the application abstract page 3, line 17 -page 4, line 29 ---	1-3, 6-13,16
A	EP 0 909 747 A (ERLUS BAUSTOFFWERKE AG) 21 April 1999 (1999-04-21) abstract column 1, line 3 - line 19 column 2, line 3 -column 3, line 32 ---	1-3, 6-13,16
A	DE 199 32 150 A (HÖLTER) 18 January 2001 (2001-01-18) the whole document -----	1,6-8, 13,16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07213

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0903389	A	24-03-1999	AU 2977797 A	05-01-1998
			EP 0903389 A1	24-03-1999
			JP 3136612 B2	19-02-2001
			US 6337129 B1	08-01-2002
			CN 1226918 A	25-08-1999
			WO 9745502 A1	04-12-1997
			JP 10046989 A	17-02-1998
			JP 10046526 A	17-02-1998
			JP 10046522 A	17-02-1998
			JP 10046527 A	17-02-1998
			JP 10046534 A	17-02-1998
			JP 10044301 A	17-02-1998
			JP 10043069 A	17-02-1998
			JP 10045431 A	17-02-1998
			JP 10045432 A	17-02-1998
			JP 10046530 A	17-02-1998
			JP 10051014 A	20-02-1998
			JP 10043019 A	17-02-1998
			JP 10046054 A	17-02-1998
			JP 10046952 A	17-02-1998
			JP 10050159 A	20-02-1998
			JP 10047890 A	20-02-1998
			JP 10044302 A	17-02-1998
			JP 10043024 A	17-02-1998
			JP 10043013 A	17-02-1998
			JP 10043078 A	17-02-1998
			JP 10050118 A	20-02-1998
			JP 10043682 A	17-02-1998
			JP 10050111 A	20-02-1998
			JP 10051214 A	20-02-1998
			JP 10046759 A	17-02-1998
			JP 10045433 A	17-02-1998
			JP 10048578 A	20-02-1998
			JP 10045428 A	17-02-1998
			JP 2001088247 A	03-04-2001
			KR 2000016116 A	25-03-2000
WO 0118077	A	15-03-2001	DE 10022453 A1	15-03-2001
			AU 5826600 A	10-04-2001
			WO 0118077 A1	15-03-2001
			EP 1218425 A1	03-07-2002
			NO 20021183 A	10-05-2002
JP 10298451	A	10-11-1998	NONE	
WO 9604123	A	15-02-1996	AT 174837 T	15-01-1999
			AU 3165595 A	04-03-1996
			CZ 9700245 A3	14-05-1997
			DE 59504640 D1	04-02-1999
			DK 772514 T3	23-08-1999
			WO 9604123 A1	15-02-1996
			EP 0772514 A1	14-05-1997
			ES 2128071 T3	01-05-1999
			HU 75807 A2	28-05-1997
			JP 10507695 T	28-07-1998
			PL 318260 A1	26-05-1997
EP 0909747	A	21-04-1999	DE 19746053 A1	22-04-1999

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07213

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0909747 A		EP 0909747 A1	21-04-1999
DE 19932150 A	18-01-2001	DE 19932150 A1	18-01-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B08B17/00 A01N25/10 C09D5/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B08B C09D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwandete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>EP 0 903 389 A (TOTO LTD.) 24. März 1999 (1999-03-24) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 19 Spalte 3, Zeile 29 - Spalte 4, Zeile 14 Spalte 4, Zeile 41 - Spalte 5, Zeile 42 Spalte 6, Zeile 24 - Spalte 7, Zeile 50 Spalte 8, Zeile 23 - Spalte 9, Zeile 8 Spalte 10, Zeile 7 - Zeile 17 Spalte 11, Zeile 21 - Zeile 54 Spalte 13, Zeile 22 - Zeile 33 Spalte 14, Zeile 13 - Spalte 15, Zeile 30 Spalte 17, Zeile 15 - Zeile 55 Spalte 19, Zeile 28 - Zeile 38 Spalte 20, Zeile 42 - Spalte 21, Zeile 34; Abbildungen</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-17

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/10/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

van der Zee, W

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01 18077 A (CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH) 15. März 2001 (2001-03-15) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 20 - Zeile 28 Seite 2, Zeile 10 -Seite 4, Zeile 17 Seite 5, Zeile 18 -Seite 7, Zeile 4 & PCT/EP00/06501 in der Anmeldung erwähnt ---	1-17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 02, 26. Februar 1999 (1999-02-26) -& JP 10 298451 A (NITSUPAN KENKYUSHO:KK), 10. November 1998 (1998-11-10) Zusammenfassung ---	1-17
A	WO 96 04123 A (BARTHLOTT) 15. Februar 1996 (1996-02-15) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 3, Zeile 17 -Seite 4, Zeile 29 ---	1-3, 6-13,16
A	EP 0 909 747 A (ERLUS BAUSTOFFWERKE AG) 21. April 1999 (1999-04-21) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 19 Spalte 2, Zeile 3 -Spalte 3, Zeile 32 ---	1-3, 6-13,16
A	DE 199 32 150 A (HÖLTER) 18. Januar 2001 (2001-01-18) das ganze Dokument -----	1,6-8, 13,16

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07213

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0903389	A	24-03-1999	AU 2977797 A	05-01-1998
			EP 0903389 A1	24-03-1999
			JP 3136612 B2	19-02-2001
			US 6337129 B1	08-01-2002
			CN 1226918 A	25-08-1999
			WO 9745502 A1	04-12-1997
			JP 10046989 A	17-02-1998
			JP 10046526 A	17-02-1998
			JP 10046522 A	17-02-1998
			JP 10046527 A	17-02-1998
			JP 10046534 A	17-02-1998
			JP 10044301 A	17-02-1998
			JP 10043069 A	17-02-1998
			JP 10045431 A	17-02-1998
			JP 10045432 A	17-02-1998
			JP 10046530 A	17-02-1998
			JP 10051014 A	20-02-1998
			JP 10043019 A	17-02-1998
			JP 10046054 A	17-02-1998
			JP 10046952 A	17-02-1998
			JP 10050159 A	20-02-1998
			JP 10047890 A	20-02-1998
			JP 10044302 A	17-02-1998
			JP 10043024 A	17-02-1998
			JP 10043013 A	17-02-1998
			JP 10043078 A	17-02-1998
			JP 10050118 A	20-02-1998
			JP 10043682 A	17-02-1998
			JP 10050111 A	20-02-1998
			JP 10051214 A	20-02-1998
			JP 10046759 A	17-02-1998
			JP 10045433 A	17-02-1998
			JP 10048578 A	20-02-1998
			JP 10045428 A	17-02-1998
			JP 2001088247 A	03-04-2001
			KR 2000016116 A	25-03-2000
WO 0118077	A	15-03-2001	DE 10022453 A1	15-03-2001
			AU 5826600 A	10-04-2001
			WO 0118077 A1	15-03-2001
			EP 1218425 A1	03-07-2002
			NO 20021183 A	10-05-2002
JP 10298451	A	10-11-1998	KEINE	
WO 9604123	A	15-02-1996	AT 174837 T	15-01-1999
			AU 3165595 A	04-03-1996
			CZ 9700245 A3	14-05-1997
			DE 59504640 D1	04-02-1999
			DK 772514 T3	23-08-1999
			WO 9604123 A1	15-02-1996
			EP 0772514 A1	14-05-1997
			ES 2128071 T3	01-05-1999
			HU 75807 A2	28-05-1997
			JP 10507695 T	28-07-1998
			PL 318260 A1	26-05-1997
EP 0909747	A	21-04-1999	DE 19746053 A1	22-04-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0909747	A		EP	0909747 A1	21-04-1999
DE 19932150	A	18-01-2001	DE	19932150 A1	18-01-2001



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**